Ueber

Derivate des Gammabromchinolins.

Inaugural-Dissertation zur Erlangung der Philosophischen Doctorwürde vorgelegt der Hohen Philosophischen Facultät der Universität Freiburg

von

Herman Decker

aus Moskau.

Freiburg i. B.

Buchdruckerei von C. A. Wagner.

1888.

Die in der Arbeit enthaltenen krystallographischen Notizen sind einer Untersuchung von Herrn Dr. C. C. Stuhlmann entnommen, die in Groth's Zeitschrift für Krystallographie demnächst erscheinen wird.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Professor Dr. Ad. Claus aufrichtigen Dank für die mir in liebenswürdigster und liberalster Weise bei meiner Untersuchung zu Theil gewordene Unterstützung auszusprechen.

Ebenso bin ich den Herren Professoren Dr. C. Willgerodt und Dr. K. Elbs für den öfters gewährten Rath zu Dank verpflichtet.

Freiburg i. B., 21. Juli 1888.

Herman Decker.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0128

In dem letzten Jahrzehnt lenkten die Körper der Pyridin- und Chinolinreihe die Aufmerksamkeit der Chemiker immer mehr und mehr auf sich. Der richtig erkannte Zusammenhang mit den Alkaloiden, die von Jahr zu Jahr näher rückende Aussicht, zu wichtigen Arzneimitteln zu gelangen, einerseits, und die grosse Beständigkeit gegen energische Reagentien, die sie an die Seite der aromatischen Kohlenwasserstoffe stellt, anderseits, liessen dies durch zahlreiche und elegante Synthesen neuerschlossene Gebiet interessant und ergiebig erscheinen.

Claus (a) erkannte zuerst die durch die Art der Bindung im aromatischen Ringe bedingten Functionen des Stickstoffs in den Halogenadditionsproducten, als von denen mit drei fetten Resten gebundenen abweichend. Die Additionsproducte und deren Derivate wurden in einer Reihe von Arbeiten eingehend untersucht.

Bei einer Untersuchung über Propylhalogenadditionsproducte fanden Claus und Collischonn (b) eine Methode, zum monosubstituirten Bromchinolin zu gelangen. Es stellte sich bald heraus, dass das durch Substitution eingeführte Bromatom im Pyridinkerne steht, und zwar wahrscheinlich in der γ Stellung (c). Das γ Bromchinolin ist das erste im Pyridinkerne substituirte Derivat, das aus dem Chinolin gewonnen worden ist.

Es erschien nun von grossem Interesse, zu untersuchen, wie sich ein solches Derivat bei weiterer Substitution verhalten würde, ob die Substitution im Benzolringe oder, den in der Naphtalinreihe gemachten Erfahrungen gemäss, in dem schon angegriffenen Pyridinkerne erfolgen würde.

Herr Schmeisser (d) unternahm es, die Einwirkung der rauchenden Schwefelsäure zu untersuchen, und gelangte zu zwei Sulfosäuren, deren eine sich mit Gewissheit als γ Bromchinolinanasulfonsäure herausstellte.

Meine Aufgabe war es, dieselbe Bromirung die beim Chinolin zum γ Bromchinolin geführt hat, mit letzterem zu unternehmen. In dieser Richtung von Tornier (e) unternommene Versuche führten nach seinen Angaben zu einem Dibromchinolin vom Smp. 166°. Es ist mir nicht gelungen, aus den Reactionsmassen trotz vieler und zeitraubender Versuche ein Dibromchinolin vom Smp. 166° zu isoliren.

Ich beschloss daher die erfolglosen Versuche abzuschliessen, und versuchte das γ Bromchinolin zu nitriren.

Ich schicke einige beim Bromiren und bei der Darstellung des γ Bromchinolins gemachte Beobachtungen voraus.

Bromderivate des Chinolins.

Tribromchinolin.

Lässt man bromwasserstoffsaures Chinolindibromid in Alcohol-Aether mehrere Tage stehen, so wird die anfänglich rothe Flüssigkeit allmälich dunkler, und es tritt ein Geruch nach Aldehyd auf. Durch Wasser wird ein dunkler Niederschlag gefällt. Von der stark sauren bromwasserstoff- und chinolinhaltigen Flüssigkeit getrennt und aus Alkohol mehrere Male umkrystallisirt, wobei die harzigen Verunreinigungen in den Mutterlaugen bleiben, stellt derselbe eine aus kleinen langen Nädelchen bestehende Krystallmasse vor, vom Smp. 171°. Eine Brombestimmung ergab die Zusammensetzung eines Tribromchinolins: 0,1561 gr gaben 0,2393 gr AgBr.

Gef.	Ber. $C_9H_4Br_3N$
65,23 % Br	65,55.

Dieses Tribromchinolin ist in Alcohol und Aether löslich, ebenso in conc. Säuren; es sublimirt unzersetzt. Rauchende Salpetersäure löst es in der Kälte ohne es anzugreifen. Mit Platinchlorid konnte kein Doppelsalz erhalten werden. In allen diesen Eigenschaften stimmt es mit den Angaben von Lubawin (f) über sein aus Chinolin (in der Kälte bromirt) erhaltenes Tribromchinolin.

Tetrabromchinolin.

Beim Aufkochen einer gesättigten Lösung von bromwasserstoffsaurem Chinolindibromid in Alcohol entwickeln sich unter starker Reaction Aldehyddämpfe, und beim Erkalten scheiden sich aus der bedeutend heller gewordenen Flüssigkeit glänzende lange Nadeln aus, die beim ersten Blick von Tribromchinolin kaum zu unterscheiden sind. Nach systematischem Krystallisiren erhält man einen aus Alcohol in prachtvollen seidenglänzenden Nadeln krystallisirenden Körper vom Smp. 118—119°. Brombestimmungen[1]) ergaben die Zusammensetzung eines Tetrabromchinolins: 0,1923 gr gaben 0,3262 gr AgBr.

Gef.	Ber. $C_9H_3Br_4N$
% Br 72,20	71,85.

Dieses Tetrabromchinolin erwies sich als mit dem von Claus und Istel (g) dargestellten identisch.

Die Angaben von Istel können wir vollständig bestätigen. Nach 8stündigem Kochen mit alcoholischer Kalilauge, Ansäuren mit Salpetersäure und Zusatz von Silbersalpeter erfolgte kein Bromsilberniederschlag. Durch rauchende Salpetersäure verwandelt das Tetrabromchinolin sich in einen rothen Körper unter Ausscheidung von Brom. Platindoppelsalz konnte nicht erhalten werden. Es scheint, dass ein Theil des Tetrabromchinolins, das Istel unter den Händen gehabt hatte, nicht dem directen Substitutionsvorgange seine Entstehung verdankt, sondern aus dem damals noch unbekannten Chinolindibromidhydrobromid $C_9\ H_7\ N\ BrH\ Br_2$ durch einen secundären Process beim Behandeln der „harzartigen rothbraunen Masse“ mit warmem Wasser und Alcohol sich gebildet hat.

Dasselbe Tetrabromchinolin erhielten wir beim Erhitzen von γ Bromchinolindibromidhydrobromid auf 180°, Versetzen des gebildeten schwarzen Kuchen mit Brom und nochmaligen Erhitzen auf 180°—200°, als Sublimat in äusserst geringen Ausbeuten.

---

[1]) Gelegentlich misslungener Verbrennungen mit Kupferoxyd in offenem Rohr (es ergab sich stets ein um mehrere % zu niedriger Kohlenstoffgehalt) beobachtete ich das Auftreten von Kupferbromür in Form in der Rothglühhitze flüssiger Tropfen an der innern Oberfläche des Verbrennungsrohrs, die Kohlentheilchen eingeschlossen enthielten.

Bei der Zersetzung des $C_9 H_7 N BrH Br_2$ mit Alcohol treten noch mehrere andere Substitutionsderivate des Chinolins auf. So isolirten wir einen in matten Büscheln aus Petroläther krystallisirenden Körper, der den constanten Smp. 166° zeigt und mit unserem Tribromchinolin nicht identisch ist.

Aus dem schwarzen Kuchen, der, wie eben erwähnt, beim Erhitzen von $C_9 H_6 Br N Br H Br_2$ auf 180—200° resultirt, und nach Tornier (e) Dibromchinolin vom Smp, 166° enthält, isolirten wir in kleiner Menge einen Körper, der bei 125—126° schmilzt, in Salzsäure leicht löslich ist und leicht sublimirt.

Platindoppelsalz des γ Bromchinolins.

Collischonn (b) giebt an, durch Fällen einer alcoholischen Lösung von salzsaurem γ Bromchinolin mit Platinchlorid das Platindoppelsalz erhalten zu haben, das aus verdünnter Salzsäure krystallisirbar. Weiter führt derselbe an, es enthalte kein Krystallwasser, und betont in einer Anmerkung die Uebereinstimmung darin mit dem von La Coste durch Bromiren von Chinolin gewonnenen (von ihm sogenannten) (α) Bromchinolin, im Gegensatze zu dem Parabromchinolinplatindoppelsalze, für das zwei Moleküle Krystallwasser nachgewiesen sind.

Dies bezieht sich nur auf die ersten Angaben von La Coste (m). Eine spätere Publication (i) desselben führt die frühere Analyse auf einen Irrthum zurück und schreibt dem (α) Bromchinolindoppelsalze auf Grund neuer Analyse auch einen Wassergehalt von zwei Molekülen zu.

Danach würden Collischonn's Beobachtungen gerade die Verschiedenheit der aus Chinolin gewonnenen beiden Bromchinoline wahrscheinlich machen. Da aber die Identität auch aus anderen Gründen von Claus und Collischonn (k) angenommen wird, unternahmen wir eine Neubestimmung des Wassergehalts.

Das Chloroplatinat des γ Bromchinolins lässt sich erhalten beim Zusammenbringen von einer heissen nicht zu verdünnten Lösung von Bromchinolin in Salzsäure mit berechneter Menge von Platinchlorid; nach dem Erkalten krystallisirt es in zolllangen, dünnen, krummen Nadeln aus, die beim Liegen an der Luft verwittern.

Ein Präparat, das 18 h im Exsiccator gelegen hatte und verwittert aussah, verlor bei 100° nur noch 1,6 % H_2O statt 4,18 %, die sich für 2 H_2O berechnen. 0,2470 gr verloren bei 100° 0,0040 gr H_2O und gaben geglüht 0,0574 gr Pt.

% Pt Ber. 23,80. Gef 23,62.

Ein Präparat (I), das zwischen Fliesspapier gut abgepresst worden war, verlor nach 18 h Exsiccator 2,30 % und nach 4 h auf 100° 2,57 %.

Ein Präparat (II) von Collischonn aus dem Besitze des Herrn Prof. Claus, von unverwittertem Aussehen im gut verschlossenen Gefäss 2 Jahre aufgehoben, wurde auch getrocknet.

	Angw.	H_2O	% H_2O
I	0,7111 gr.	0,0347 gr.	4,87
II	0,4449 „	0,0191 „	4,29

Ber. $(C_9 H_6 Br N Cl H)_2 Pt Cl_4 + 2 H_2O$ 4,18.

Es zeigen danach die Bromchinoline in dieser Beziehung höchstens Unterschiede in der Leichtigkeit des Verwitterns, und es ist deshalb der Wassergehalt der Chloroplatinate zur Charakterisirung der Isomeren nicht geeignet.

Während für das γ Bromchinolin mit Sicherheit nachgewiesen worden ist, dass es keine Isomeren enthält, liegen über das (α) Bromchinolin von La Coste keinerlei Angaben über diesen Punkt vor. Der einfachste Weg zur Lösung dieser Frage wäre eine Darstellung des (α) Bromchinolins und vergleichende Untersuchung. Da aber dies ausserhalb der Grenze meiner Arbeit lag, suchte ich die beim (α) Bromchinolin bekannten Derivate vom γ ausgehend zu erhalten; unter diesen ist es hauptsächlich das Jodmethylat und seine Derivate, die genauer untersucht worden sind.

γ Bromchinolinjodmethylat

erwies sich als messbar. Es bildet aus Wasser krystallisirt kleine rhombische Blättchen von gelber Farbe. $a : b : c = 0{,}5390 : 1 : 0{,}4257$.

Sein Verhalten in der Hitze stimmt mit den Angaben von La Coste überein.

Beim energischen Reduciren erhält man ein mit Wasserdämpfen übergehendes Oel, das einen an Diaethylanilin erinnernden Geruch besitzt, sich in Säuren leicht löst, aber keine krystallisirenden Salze giebt. Platinchlorid fällt ein amorphes rothes Platindoppelsalz.

Beim Behandeln des Jodmethylates mit Alkalien gelangten wir zu Resultaten, die mit den Angaben von La Coste nicht übereinstimmen. [1])

[1]) pag. 21.

Nitroproducte des γ Bromchinolins.

La Coste (i) nitrirte zuerst ein Bromchinolin und zwar das Parabromchinolin. Derselbe giebt an, schon in der Kälte ein Nitrobromchinolin Smp. 133° erhalten zu haben.

Wie Stiebel (h) gezeigt hat, giebt das Parachlorchinolin unter denselben Umständen p Chlor a Nitrochinolin; es wird für das Nitrobromchinolin von La Coste auch die analoge Zusammensetzung wahrscheinlich. Weiter in derselben Abhandlung von La Coste wird kurz erwähnt, das (α) Bromchinolin gäbe ebenfalls ein Nitrobromchinolin, das nach Umkrystallisiren aus Alcohol auch den Smp. 133° besitze.

Später nitrirte Gadebusch (c) das γ Bromchinolin bei Wasserbadtemperatur mit Salpeter-Schwefelsäure und erhielt einen Körper, der nach Umkrystallisiren den Smp. 110—111° ergab, und die Zusammensetzung eines Nitrobromchinolins hatte. Nach den Vorschriften von Gadebusch erhält man, wie wir fanden, wirklich eine Krystallisation von den beschriebenen Eigenschaften, allein dieselbe besteht aus z w e i isomeren Nitrobromchinolinen und Mengen eines (oder mehrerer) krystallinischen Körpers, der einen Smp. unter 100° besitzt, und durch Umkrystallisiren nicht rein erhalten werden konnte. Die Angaben von Gadebusch, auf die wir nicht näher eingehen wollen, haben aus diesem Grunde keine Anwendung auf die reinen Nitrobromchinoline.

Folgende Vorschrift erwies sich zum Nitriren als practisch: 1 Theil Bromchinolin, 3 Theile rauchende Salpetersäure, 10—12 Theile Schwefelsäure. Das Bromchinolin wird langsam unter Kühlung eingetragen und löst sich zu einer klaren Flüssigkeit. Die entstehenden Nitrobromchinoline wollen wir als x Nitro γ Bromchinolin vom Smp. 136° und y Nitro γ Bromchinolin vom Smp. 124° bezeichnen.

Die Trennung der Isomeren

gelingt auf drei Weisen.

1) Man fällt mit Wasser alles aus und destillirt den Niederschlag mit Wasserdämpfen. Es geht anfangs ein weisser Körper über, der schon im Kühlrohr erstarrt, sein Smp. ist 136—37°, und es ist die reine x Isomere; später wird die Menge des Uebergehenden immer kleiner und bleibt bei ca. 0,2 gr. pro Liter constant. Aus diesen Fractionen lässt sich y Isomere durch Krystallisation in Alcohol, woraus sie in derben Nadeln herauskommt, von der x Isomere, die in zarten Aggregaten krystallisirt, mit einiger Mühe mechanisch trennen. Nach dieser Methode erhielten wir zuerst die beiden Isomeren neben einander in reinem Zustande. Wegen ihrer Mühsamkeit ist sie bloss zu empfehlen, wenn es sich um absolute Reinheit handelt.

2) Man fällt das Nitrirungsgemisch mit gleichen bis doppelten Mengen Wasser. Es fällt fast nur die x Isomere aus, die aus Alcohol umkrystallisirt schon den Smp. 136° hat, und für die meisten Zwecke genügend rein ist. Das Filtrat wird dann mit 20fachem Volumen Wasser gefällt und mit Vortheil nach 3 behandelt.

3) Gut getrocknetes Gemisch der Isomeren und der verunreinigende Körper wird mit einem Ueberschuss von Jodmethyl 4—5 h auf 140—50° erhitzt. Die x Isomere geht fast vollständig in das Jodmethylat über, während die y Isomere nicht angegriffen wird: das einen festen rothen Kuchen vorstellende Reactionsproduct wird gepulvert und in einem Extractionsapparat mit Aether oder Benzol gut extrahirt. Nach Verdunsten des Aethers lässt sich die y Isomere leicht aus Alcohol unter Zusatz von Thierkohle rein erhalten.

Durch systematisches Krystallisiren aus Alcohol lässt sich ein Isomeren-Gemisch von höchstens 132—33° erhalten. Ein solches Präparat mag La Coste (i) unter den Händen gehabt haben.

Andere Lösungsmittel führen auch nicht zum Ziele.

y Nitro-Bromchinolin

Smp. 124° entsteht in bedeutend untergeordneter Menge. Es zeichnet sich vor seinen Isomeren durch seine Krystallisationsfähigkeit aus.

Wir zogen aus Aether-Alcohol Nadeln von 1 cm Länge und 2 mm Durchmesser; dieselben sind hart, nicht zu spröde und besitzen schönen Glanz.

Messungen ergaben: Rhombische Prismen, a : b : c = 0,7279 : 1 : 0,1432.

Die Löslichkeitsverhältnisse zeigen keinen ohne directe Bestimmungen wahrnehmbaren Unterschied von denen der x Isomere.

Mit Jodmethyl bildet die y Isomere kein Additionsproduct, wovon uns direkte Versuche überzeugten. Kramer (l) giebt an das o Nitrochinolin giebt ebenfalls kein Jodmethylat. Wir können diese Angaben vollkommen bestätigen. Auch nach 5 h auf 150—160° und zuletzt auf 180° konnte keine Spur von Reactionsproduct. das Jodmethylat enthielt, gewonnen werden. Ebenso wiederholten wir den Versuch, o Nitrochinolin mit Wasserdämpfen zu destilliren, da uns die Angabe von Kramer über Nichtflüchtigkeit der Nitrochinoline befremdete. Wir können auch diese Angabe vollkommen bestätigen.

Platindoppelsalz des y Nitrobromchinolins

entsteht beim Zusammenbringen einer Lösung von y Nitrobromchinolin mit Platinchlorid in Form eines aus kleinen blassgelben Krystallen bestehenden Niederschlages. Mit verdünnter Salzsäure gewaschen und bei 100° getrocknet, wobei er seinen Glanz nicht verliert, wurde es geglüht: 0,2002 gr gaben 0,0470 gr Pt; 0,2362 gr gaben 0,2094 gr CO_2 und 0,0326 gr H_2O.

	Gef.	Ber. $(C_9 H_5 NO_2 Br N ClH)_2 Pt Cl_4$
% Pt	21,34	21,28
C	24,17	23,58
H	1,53	1,34

x Nitrobromchinolin

bildet im reinen Zustande vollständig weisse, weiche, dünne, biegsame, glanzlose, haarfeine Nädelchen, die aus Alcohol langsam krystallisirt sich

moosartig aggregiren. Sein Smp. liegt zwischen 136—137°. Bei 320—330° geht es unter geringer Zersetzung über. In heissem Alcohol sehr leicht, in kaltem schwer, in Benzol, Chloroform, Aether leicht löslich. In siedendem Wasser schwer löslich, und fällt in Form von Wolken, die aus äusserst dünnen, langen Nadeln bestehen, aus. In concentrirten Säuren ist es leicht löslich (auch in Eisessig). Wasser fällt es aus diesen Lösungen vollständig aus. Es besitzt einen charakteristischen, angenehmen, aromatischen Geruch, der aber erst beim Erwärmen hervortritt. In die Haut eingerieben erregt es Jucken.

Zinnchlorür und Salzsäure färben es roth. Platinchlorid erzeugt einen gelben Niederschlag. Quecksilberchlorid erzeugt einen weissen Niederschlag vom Smp. 185°.

Rauchende Schwefelsäure greift es auch bei 100° nicht an, sie ist deshalb ein gutes Reinigungsmittel für Nitrobromchinolin. Alcoholische Natronlauge färbt es erst bei längerem Kochen hellgelb.

Platindoppelsalz des x Nitrobromchinolins.

Versetzt man eine stark salzsaure Lösung von Nitrobromchinolin in der Wärme mit Platinchlorid, so krystallisirt beim Erkalten das Doppelsalz in schönen goldgelben verwachsenen Prismen aus.

Es ist in salzsäurehaltigem Wasser beim Erwärmen schwer löslich. Mit reinem Wasser dissociirt es. Alcohol entzieht ihm das Platinchlorid.

Ein Präparat mit Salzsäure gewaschen und bei 120° von letzterer und Feuchtigkeit befreit, wobei es nicht verwitterte, wurde geglüht: 0,2321 gr gaben 0,0488 gr Pt

	Gef.	Ber. $(C_9 H_5 NO_2 Br N ClH)_2 Pt Cl_4$
% Pt	21,02	21,28

Im Capillarrohr erhitzt bräunt es sich bei ca. 280—300° und entwickelt allmählich Nitrobromchinolindämpfe, ohne zu schmelzen.

Jodmethylat des xNitrobromchinolins

bildet sich schwerer, als die Jodmethylate der Bromchinoline. In den zum Erhitzen beschickten Schmelzröhren ist auch nach tagelangem Stehen keine Reaction zu bemerken, während Bromchinolin sich zur selben Zeit fast völlig umgesetzt hat. Erst nach 3—4stündigem Erhitzen auf 130—140° ist die Vereinigung quantitativ vor sich gegangen. Die harte rothe Krystallmasse wird nun gepulvert, und in einem Extractionsapparat gut von anhängender y Nitrobromchinolin gereinigt. Aus kochendem Wasser umkrystallisirt (wobei ein schwarzer, Krystallglanz zeigender Körper als unlöslich zurückbleibt), stellt es grosse, dünne, stark glänzende, dunkelrothe Blättchen vor, die analysenrein sind. 0,2215 gr. gaben mit NO_3 Ag gefällt 0,1303 Ag J.

	Gef.	Ber. $C_9 H_5 NO_2 Br N CH_3 J$
% J	31,78	32,12.

Bei 100° färbt sich das Jodmethylat dunkler, um beim Erkalten wieder heller zu werden; bis 180° bleibt es unverändert, höher erhitzt bräunt es sich und schmilzt plötzlich bei 205—210° unter starkem Aufblähen und Zersetzung. Es sublimirt dabei Nitrobromchinolin vom Smp. 136°. In heissem Wasser ist es ziemlich löslich mit gelber bis orangerother Farbe; aus dieser Lösung krystallisirt beim Erkalten erst nach einiger Zeit das Jodmethylat dunkelroth aus. In kaltem Wasser ist es schwer löslich. In Alcohol schwerer löslich als in Wasser, aber mit dunklerer Farbe. In Aether, Benzol unlöslich.

Unter nicht näher fassbaren Umständen erhält man das Jodmethylat in deutlich unterscheidbaren Nädelchen, welche als eine getrennte Krystallisation neben den Blättchen auftreten. Wir erhielten diese Nädelchen, die etwas dunkler gefärbt sind, mehrere Male aus heissem Alcohol neben den Blättchen. Aus Wasser konnten sie auch beim Hineinbringen eines Krystalls erhalten werden. Sie besitzen denselben Smp., und eine Jodbestimmung ergab gleiche Zusammensetzung. Auch enthalten sie kein Krystallwasser oder Alcohol. Leider war eine krystallographische Untersuchung dieser Verhältnisse wegen der zu geringen Grösse der Krystalle nicht ausführbar.

Mit Zinnchlorür und Salzsäure reducirt giebt das Jodmethylat ein aus Wasser schön krystallisirendes rothes Zinndoppelsalz, das sich bei ca. 200° zersetzt und wohl vom Amidobromchinolinchlormethylat abzuleiten sein wird.

Mit Chlorsilber digerirt geht das Jodmethylat in

x Nitrobromchinolinchlormethylat

über. Dasselbe ist in Wasser sehr leicht, in Alcohol schwerer löslich, in Aether unlöslich und krystallisirt im Exsiccator oder beim Eindämpfen in weissen Krystallen, die, im Capillarrohr erhitzt, sich bei 204° zu einer schwarzen Masse zersetzen.

Auf Zusatz von Salzsäure und Platinchlorid fällt ein hellgelber Niederschlag von

Nitrobromchinoliniummethyl-Chlorplatinat,

der aus mikroskopischen Nädelchen besteht. Erwärmt man nun, so geht ein Theil, falls zur vollständigen Lösung nicht genug Wasser vorhanden ist, in kleine, schöne orange Würfelchen über, während der andere in Lösung geht und beim Erkalten theilweise in denselben Würfelchen, theilweise in centimeterlangen dünnen Nadeln, auskrystallisirt. Die letzteren lassen sich durch Umkrystallisiren in Würfel überführen. Vielleicht stellen sie ein Hydrat vor. Ein Präparat aus Würfelchen bestehend enthält kein Krystallwasser. 0,2110 gr gaben 0,0434 gr Pt.

Gef.	Ber. $(C_9 H_5 NO_2 Br NCH_3 Cl)_2 Pt Cl_4$
% Pt 20,87	20,65.

Beim Erhitzen bleibt das Platinat bis ca. 250° unverändert, bei 280° fängt es an sich zu schwärzen, und entwickelt bei dem weiteren Erhitzen neben dem Geruch nach Nitrobromchinolin einen stechenden an Benzylchlorid erinnernden Geruch.

Jodaethylat des Nitrobromchinolins

entsteht bedeutend schwerer als das Jodmethylat. Beim Erhitzen eines Gemisches von Jodmethylat und Nitrobromchinolin im geschlossenen Rohr

auf 120– 130° hatte sich nach 5 Stunden nur ein kleiner Theil vereinigt. Es krystallisirt aus Wasser nach vollständigem Erkalten der Lösung an einem vor Erschütterung geschützten Orte in sehr charakteristischen, derben, dunkelrothen Krystallmassen und daneben in hellrothen Prismen des rhombischen Systems, a: b: c = 0,2364: 1: 0,1717. Beim gestörten Krystallisiren schiesst es in dem Jodmethylat sehr ähnlichen Blättchen an. Die beiden letzten Formen schmelzen unter Zersetzung und schwacher Gasentwicklung bei ca. 195°. Derbe Krystalle unter starker Gasentwicklung bei ca. 113°.

Aus allen lässt sich Nitrobromchinolin vom Smp 136° sublimiren.

Versuche, Benzylchlorid zu addiren, blieben vollkommen erfolglos.

Verhalten des x Nitrobromchinolinjodmethylates gegen Alkalien.

Bekanntlich ist es noch nicht gelungen das erste, in Säuren lösliche Reactionsproduct von Alkalien auf Halogenalkyladditionsproducte des Chinolins und seiner Derivate in reiner Form zu fassen.

Der negative Einfluss der Nitrogruppe mag zur relativen Beständigkeit unserer Körper beitragen, die krystallinische Beschaffenheit letzterer, die Reindarstellung erleichtern, ja erst ermöglichen.

Versetzt man eine Lösung von Jodmethylat auf 0° abgekühlt mit der genau nothwendigen Menge Ammoniak, so entsteht sogleich ein hellgelber Niederschlag, der sich nach einiger Zeit zu deutlichen, gelben Nädelchen zusammenballt. 5 gr Jodmethylat gaben 3,6 gr. Beim Lösen des Niederschlags in Säuren hinterbleibt eine geringe Menge von Harz; die Lösung aber enthält die Salze des Nitrobromchinoliniummethyls, wie nach Zusatz von Salzsäure und Eindampfen durch Entstehung des oben beschriebenen Chlormethylates nachgewiesen wurde. Fällt man nun wieder, so entsteht wiederum derselbe gelbe Körper. Unter Umständen kann man denselben vollständig rein gelb und vollkommen in Säuren löslich erhalten.

I	0,2357 gr	gaben	0,3734 gr	CO_2			
II	0,1234 gr	„	0,1955 gr	„	und	0,0435 gr	H_2O
III	0,1028 gr	„	0,1631 gr	„	„	0,0341 gr	„
IV	0,1200 gr	„	0,1878 gr	„	„	0,0327 gr	„
V	0,1384 gr	„	0,2196 gr	„	„	0,0409 gr	„
VI	0,2096 gr	„	0,1380 gr	Ag Br			
VII	0,2356 gr	„	0,1506 gr	„			
VIII	0,1997 gr	„	0,1285 gr	„			

Daraus berechnet sich:

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
% C	43,20	43,20	43,27	42,68	43,16			
% H		3,91	3,68	3,02	3,36			
% Br						28,02	27,20,	27,36

Theorie verlangt für

$C_9 H_4 NO_2 Br N CH_3$ 44,9 % C 2,63 % H 29,94 % Br

$C_9 H_4 NO_2 Br N CH_3 + H_2O$ 42,16 „ 3,16 „ 28,04 „

$C_9 H_4 NO_2 Br N CH_3 + \frac{1}{2} H_2O$ 43,46 „ 2,90 „ 28,96 „

Analysen I, II, III, VIII wurden mit einem Präparat, IV, V, VII mit einem anderen, VI mit einem dritten gemacht.

Die Verbindung bleibt bis 115° unverändert, sintert dann stark zusammen und zersetzt sich plötzlich unter starker Gasentwicklung zu einer schwarzen kohligen Masse. Als Zersetzungsproducte treten Wasser und ein farbloses von Kalilauge nicht absorbirbares Gas (Aethylen?) auf. Methylalcohol konnte nicht nachgewiesen werden. Quantitative Versuche ergaben: I) 1,0230 gr verloren im Kohlensäurestrom nach Beendigung der Reaction 0,1642 gr, also 16 %, während für Verlust von $H_2O + C H_2$ sich 15 % berechnet. II) 0,6054 gr gaben 15 cbcm Gas. Für Aethylen würde sich ungefähr das Doppelte berechnen. Ausserdem tritt Nitrobromchinolin als Sublimat auf, und lässt sich auch noch in geringen Mengen in den kohligen Rückständen nachweisen.

Aus Aether lässt sich die Verbindung unter theilweiser Verharzung in glänzenden Nadeln umkrystallisiren. Aus Benzol erhielten wir sehr stark verschmierte Krystalle. Beim Versuch eine klare Lösung in Eisessig einzudunsten erhielten wir auch blos stark verschmierte Massen. Das Verhalten gegen Alcohol soll weiter unten erörtert werden.

Ausser der höheren Teperatur und dem Ueberschuss von Alkali wird die Reinheit dieses Körpers durch einen bis jetzt noch nicht gefassten Umstand beeinträchtigt, und die Bildung von in Säuren unlöslichen Producten begünstigt. Es ist nicht unmöglich, dass der Sauerstoff der Luft eine Rolle dabei spielt; wir beobachteten wenigstens bei Fällungen, die im Eisschrank vorgenommen wurden, ebenfalls dunkle, unlösliche Producte, und zwar enthielt der ruhig ausgefallene Niederschlag Schichten von dunk-

lerer Farbe. Das reine gelbe Product giebt auch beim längeren Erwärmen mit Wasser in Säuren unlösliche Zersetzungsproducte, die aber von anderer Beschaffenheit zu sein scheinen, als die unter Einfluss von Ueberschuss von Alkalien entstehenden. Aus einer bei 60—70° entstandenen Fällung konnte aus dem amorphen, nach Digeriren mit Salzsäure entstehenden Harz ein krystallinischer Körper isolirt werden, der von Säuren (auch concentrirten) in der Wärme nicht angegriffen wurde, schöne glänzende Blättchen bildete. 220—225° ist der Zersetzungspunkt dieses Körpers, den wir nicht wieder erhalten konnten. Jedenfalls bilden sich bei dieser Reaction je nach Umständen, nicht ein, sondern mehrere Körper nebeneinander.

Durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure erhält man dasselbe rothe Zinndoppelsalz, wie aus dem Jodmethylat.

Das Jodaethylat

giebt mit Ammoniak einen analogen Körper, der dasselbe Aussehen hat. Er ist bedeutend schwerer rein zu bekommen. Ein nicht ganz hell gefärbtes Präparat wurde analysirt. 0,1431 gr gaben 0,0880 gr Ag Br.

Gef.	Ber. $C_9 H_4 NO_2 Br NC_2 H_5 . H_2O$
% Br 26,17	26,82.

Beim Lösen in Alcohol und Verdunsten beobachteten wir keine Krystalle.

Die gelbe Base aus Jodmethylat und Alcohole.

Aus einer Lösung der Base in Alcohol scheiden sich braune, kleine, dicke Tafeln des monosymmetrischen Systems (a : b : c = 1.0964 : 1 : 1,1412), aus, die bei 111° unter Zersetzung schmelzen. 0,2190 gr gaben 0.1304 gr Ag Br; 0,2503 gr gaben 0,4232 gr CO_2 und 0,0969 gr H_2O.

Gef.	Ber. $C_9 H_4 NO_2 Br NCH_3 . C_2H_5OH$
Br 25,34	25,53
% C 46,11	45,85
„ H 4,3	4,1.

Aethylalcohol konnte qualitativ nachgewiesen werden. In Säuren lösen sich die Krystalle unter Zurücklassung einer Spur Harz, und Aethyl-

alcohol wird frei. In der Lösung sind die Salze der gelben Base enthalten. Die Zersetzungsproducte der Wärme wurden auch hier verfolgt. Substanz wurde in einer U-Röhre im Strome trockener Kohlensäure erhitzt. Die Gase wurden durch ein gewogenes, mit Schwefelsäure und Glasperlen gefülltes Rohr geleitet.

0,8450 gr. 1 h auf 60° und 1 h auf 80° erhitzt, verlieren kaum ½ %, 1 h auf 100—110 ca. 2 %. Höher erhitzt tritt Zersetzung ein und nach 1 h bei 120°—130° hatte die Substanz im Ganzen 0,1447 gr. verloren, entspricht 17,5%. Für $C_2 H_5 OH$, würde sich 17,6 % berechnen. Davon werden 0,1103 gr von der Schwefelsäure absorbirt, die übrigen 4,5 % entweichen. Für CH_2 (Aethylen) würde sich auch 4,3 % berechnen.

Isopropylalcohol

giebt ebenfalls eine Krystallisation von, bei 95° schmelzenden, gelben, assymmetrischen, dicken Tafeln a : b : c = 0,4360 : 1 : 1,1260, die sich beim Aufbewahren schwärzen. 0,2141 gr gaben 0,3776 gr CO_2 und 0,0922 gr H_2O; 0,2206 gr gaben 0,1261 gr AgBr.

Gef.		48,09% C,	4,78% H,	23,77% Br
Ber. $C_9 H_4 NO_2 Br NCH_3$.	C_3H_7OH	47,70% C,	4,60% H,	24,37% Br.

Aus Methylalcohol erhielten wir monokline, kurze Prismen vom Smp. 75—80°; aus Propylalcohol hellgelbe, monosymmetrische, längliche Prismen vom Smp. 80—81°.

Ueber die Constitution der gelben Base und die Structur der Alcoholderivate glauben wir auf Grund vorliegenden Materials noch keinen Schluss ziehen zu dürfen. —

γ Bromchinolinjodmethylat und Alkalien.

Wir behandelten das γ Bromchinolinjodmethylat mit Alkalien in der Erwartung, auf den oben erwähnten Körper zu stossen, bevor die Erscheinungen beim Nitroderivat untersucht waren, und fanden einen in Säuren löslichen Körper vom Smp. 124—126°, der in kleinen Nädelchen kry-

stallisirt. Aus Alcohol erhält man unter Umständen eine abweichende asbestartige Krystallisation. Leider mangelte es uns an Zeit, diese Erscheinungen von den neuen, bei den Nitroderivaten gewonnenen Gesichtspunkten aus zu untersuchen. Bei Bromchinolinderivaten würde die, die Reactionen complicirende, Gegenart der Nitrogruppe wegfallen und aus den dann einfacher werdenden Zersetzungsproducten ein Schluss auf die Structur der Basen ziehen lassen.

Reduction des x Nitrobromchinolins.

x Amidobromchinolin.

Nach zahlreichen Versuchen erwies sich zur Gewinnung des Amidokörpers folgendes Verfahren als die besten Ausbeuten liefernd. Man setzt unter Abkühlung einer salzsauren Lösung vom Nitrokörper etwas mehr als die berechnete Menge Zinnchlorür hinzu, fügt so viel Alcohol hinzu, als zur Lösung des ausgeschiedenen Zinndoppelsalzes in der Wärme nöthig ist, und erwärmt die klare dunkelrothe Lösung ein paar Stunden auf dem Wasserbad. Nach Erkalten wird die vorher von Alcohol befreite Reactionsmasse in das 2—3fache Volum von ziemlich concentrirter Natronlauge von 0° gegossen, und der sich ausscheidende gelbe Niederschlag abfiltrirt oder ausgeaethert. Bei Beibehaltung dieser Bedingungen erhält man das Amidochinolin in genügender Reinheit. Es lässt sich durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in Form einer lockeren Krystallmasse, die aus glänzenden gelben Nädelchen besteht und den Smp. 135° besitzt, erhalten. An der Luft verwittert ein solches Präparat langsam, im Exsiccator rasch. 0,4892 gr verloren nach 80 h Exsiccator 0,0142 gr und sodann 3 h auf 100° 0,0036 gr im ganzen 0.0178 gr H_2O.

	Gef.	Ber. auf $C_9 H_5 NH_2 Br N + \frac{1}{2}$ aq.
% $H_2 O$	3,47	3,88.

Es scheint danach ein halbes Molecül Krystallwasser zu enthalten.

Dieses Amidobromchinolin sublimirt bei sehr hoher Temperatur fast unzersetzt in glänzenden Blättchen vom Smp. 135°.

In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist es leicht löslich. Verdünnte Säuren färben es roth, concentrirte geben farblose Lösungen, die beim Versetzen mit Wasser sich roth färben.

Schwefelsaures Amidobromchinolin scheidet sich aus einer in der Wärme mit Amidobromchinolin gesättigten verdünnten Schwe

felsäure beim Erkalten in schönen, dunkelrothen, verwachsenen Prismen aus. Es zersetzt sich unter Flüssigwerden und unter Gasentwicklung bei 230—235.° In Wasser und Alcohol ist es leicht löslich.

Salpetersaures Salz ist im Gegensatz zu dem salpetersauren Amidobromchinolin von La Coste (i) leicht löslich. Rothe spitz zulaufende Nadeln.

Bromwasserstoffsaures Salz ist schwerer löslich. Zersetzungsp. ca. 280°.

Mit concentrirten Säuren scheint eine Reihe von sauren Salzen zu entstehen, die farblos sind. Ein farbloses schwefelsaures Salz hatte denselben Smp. 230—235°. Von Wasser und Alcohol werden diese Salze unter Rothfärbung zersetzt.

Weinsaures Salz: matte mikroskopische Nädelchen, in heissem weinsäurehaltigen Wasser leicht löslich. Dissociirt mit reinem Wasser, Smp. 110°.

Zinndoppelsalz: kleine dunkelrothe Würfel, in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich. Smp. 155°.

Chromsäure färbt Amidobromchinolin schwarz.

x Acetamidobromchinolin

lässt sich vermittels 10 Minuten langen Kochens der Amidoverbindung mit Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat gewinnen. Nach Umkrystallisiren aus 50% Alcohol unter Zusatz von Thierkohle, erhält man es in schneeweisen, glänzenden Nädelchen vom Smp. 211—212°. 0,1499 gr gaben 0,1076 AgBr.

% Br. Gef. 30,16 Ber. 30,54.

In heissem Wasser ist die Acetylverbindung ziemlich leicht löslich, kommt aber beim Erkalten vollständig erst nach tagelangem Stehen heraus. In Alcohol und Essigsäure leicht löslich. In Säuren löst sie sich mit hellgelber Farbe. Beim Erhitzen oder beim Eindunsten im Exsiccator verwandelt sich die Farbe einer solchen Lösung in roth, das Amidobromchinolin wird regenerirt. Man kann die Acetylverbindung zum Reinigen der Amidoverbindung benutzen.

Weder das Amidochinolin und seine Salze, noch die Acetylverbindung besitzen einen bittern Geschmack.

Die Diazotirung des Amidobromchinolins verläuft ganz glatt, wenn man zu einer verdünnten auf 0° abgekühlten Lösung in etwas überschüssiger Säure eine verdünnte Natriumnitritlösung bis zur Entfärbung hinzutitrirt.

Die farblose Lösung des Diazochlorides lässt bei Zusatz von Platinchlorid nach einiger Zeit einen grosse Blätter bildenden Niederschlag von Diazochloridplatindoppelsalz entstehen.

Theilt man eine Lösung von Amidoverbindung in Säure in zwei gleiche Hälften, diazotirt die eine, bringt die andere hinzu und versetzt mit Natronlauge, so fällt ein in Wasser vollkommen unlöslicher, amorpher Körper in voluminösen rothen Flocken aus. In verdünnten Säuren löst er sich zu intensiv orange gefärbten Lösungen; in Alcohol und Aether mit schwächerer Farbe, die eine andere Nuance besitzt. Dieser Diazofarbstoff wird wohl die Constitution eines Amidodibromazochinolins haben.

x γ Dibromchinolin.

Die Diazobromidlösung wird langsam in auf 90° erwärmte Kupferbromürlösung eingetragen. Das entstandene Dibromchinolin wird aus der noch sauren Flüssigkeit mit Wasserdämpfen übergetrieben, das aus weissen Flocken bestehende Destillat filtrirt und aus heissem Alcohol umkrystallisirt. Es stellt weisse, weiche Nadeln vor, die sich um einen Mittelpunkt zu compacten Büscheln aggregiren. Smp. 85—86° 0,1400 gr gaben 0,1828 gr AgBr.

% Br Gef. 55,56 Ber. 55,75.

Das Dibromchinolin ist in Alcohol, Aether, Chloroform leicht löslich; es sublimirt sehr leicht. Sublimat zeigt den Smp. 85—86°.

Das andere, beim Anilin anwendbare Verfahren, den Amidokörper mit Säure und Kupferbromür auf 90° zu erwärmen und Natriumnitrit einzutragen, gab keine guten Resultate. Das so gewonnene Dibromchinolin ist stets mit Monobromchinolin verunreinigt, das, dem Geruche nach

erkennbar, den Smp. auf 80° herabdrückt. Die Analyse eines solchen Präparates gab folgende Zahlen: 0,1130 gr gaben 0,1429 gr Ag Br.

% Br Gef. 53,81 Ber. 55,75.

Die Ausbeuten sind noch unbefriedigender als nach der ersten Methode.

Seinem Smp. nach könnte unser Dibromchinolin (von den bekannten) bloss mit dem von Tornier (c) aus Orthobromchinolin gewonnenen identisch sein. Tornier giebt für dasselbe den Smp. 90° an: Ein Präparat von Tornier dargestellt aus dem Besitze des Herrn Prof. Claus schmilzt 87—91°. In den Schmelzpunkten läge also noch kein genügender Grund zur Verschiedenheit der beiden Isomeren. Allein unser Dibromchinolin löst sich leicht in Salzsäure und bildet ein Salz, das beim Verdunsten in schönen, kleinen, glänzenden, hell rosa gefärbtn rhombischen Tafeln krystallisirt, die sich als messbar erwiesen. a:b:c = 0,7874:1:1,1059. Dies salzsaure Salz schmilzt bei 180—185°. Das Präparat von Tornier in Salzsäure gelöst, hinterlässt unter denselben Umständen eine harte krystallinische weisse Masse.

Das salzsaure x γ Dibromchinolin giebt ein Platinsalz, das aus Salzsäure krystallisirt kein Krystallwasser enthält. Es stellt glänzend goldgelbe Nädelchen vor, die zu Büscheln aggregirt sind. 0,1509 gr gaben 0,0299 gr Pt.

% Pt Gef. 19,81 Ber. 19,81.

Betrachtungen über die Structur der x Derivate.

Ein directer Schluss auf die Structur der x γ Chinolinderivate lässt sich auf Grund des vorliegenden Materiales nicht führen, wohl aber kann ein indirecter Wahrscheinlichkeitsbeweis versucht werden.

Nachfolgende Ausführungen stützen sich auf die Genauigeit der für Dibromchinoline von Tornier (e) angegebenen Schmelzpunkte.

Für die Annahme, das zweite Bromatom bei der Darstellung der Dibromchinoline aus dem o, p, m, a. Bromchinolin stehe in der γ Stellung, sprechen folgende Thatsachen:

1) Der glatte Verlauf beim einfachen Chinolin — die ausschliessende Bildung des γ Bromchinolins dabei.

2) Aus dem o Bromchinolin entsteht ein Körper vom Smp. 90°. Das o p Dibromchinolin schmilzt bei 101°, das o a bei 128°. Danach

könnte das Tornier'sche Dibromchinolin, falls die Substitution im Benzolringe vor sich ginge, bloss das o m (unbekannt) sein. Allein es ist sehr unwahrscheinlich, dass die Substitution in dieser Richtung und bloss in dieser Richtung vor sich ginge. Folglich muss das zweite Bromatom im Pyridinkerme und da unzweifelhaft in derselben Stellung, wie beim γ Monobromchinolin stehen.

3) Weder aus dem o Bromchinolin noch aus dem a Bromchinolin entsteht das o a Dibromchinolin vom Smp. 128°, obgleich diese Stellungen sehr gut orientirt sind.

4) Aus dem p Bromchinolin entsteht ein Dibromchinolin vom Smp. 125—126°, das sehr wahrscheinlich mit dem von Küttner aus Chinolin-p-sulfonsäure gewonnenen p γ Dibromchinolin, Smp. 124°, identisch ist[1]).

Auf diese Thatsachen gestützt, kann man annehmen, dass die 4 Dibromchinoline von Tornier oγ, pγ, mγ, aγ, Dibromchinoline sind.

Da nun unser Dibromderivat vom Smp. 85—86° mit keinem derselben identisch ist, muss es beide Bromatome im Pyridinringe haben und man hat die Wahl zwischen αγ und βγ.

Aus dem Verhalten des Nitrobromchinolins gegen Jodalkyle lässt sich die Stellung γβ als wahrscheinlichere bezeichnen, und zwar gleichgiltig, ob das (γ) Monobromchinolin Brom in γ oder β Stellung hat.

---

[1]) Das von La Coste (m) hergestellte und beschriebene (α) Dibromchinolin vom Smp. 124—126° gehört wohl auch hierher seiner Entstehung aus dem Bromchinolin nach. Metzger (o) vermuthet, es sei o a, und diese Hypothese ist in bestimmter Form sogar in Fittig's Lehrbuch (n) übergegangen Wir bezweifeln, ob sich Identificirungen auf Grund eines übereinstimmenden Schmelzpunktes und „mikroskopischer Untersuchung" in der Chinolinreihe bei 21 Isomeren machen lassen.

Litteraturangaben.

a) Claus & Himmelmann. Ber. 13. 2045.
b) Collischonn. Inaug.-Diss. Freib. 1886.
c) Gadebusch. Inaug.-Diss. Freib. 1886.
d) Persönliche Mittheilung.
e) Tornier. Inaug.-Diss. Freib. 1887.
f) Lubawin. Annalen 155. 318.
g) Istel. Inaug.-Diss. Freib. 1882.
h) Stiebel. Inaug.-Diss. Freib. 1888.
i) La Coste. Ber. 15. 1918.
k) Claus & Collischonn. Ber. 19. 2703.
l) Kramer Inaug.-Diss. Freib. 1888.
m) La Coste. Ber. 14. 915; 15. 191.
n) Fittig's Grundriss. II. Auflage p. 1009.
o) Metzger. Ber. 17. 186.